

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D21H 17/08, 23/76		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/38629
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. December 1996 (05.12.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02168		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, LT, MX, NO, PL, RO, RU, SI, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Mai 1996 (20.05.96)			
(30) Prioritätsdaten: 195 20 092.6 1. Juni 1995 (01.06.95) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JANSSEN, Bernhard [DE/DE]; Roggendorfstrasse 65, D-51061 Köln (DE). KÖNIG, Joachim [DE/DE]; Auf dem Broich 25, D-51519 Odenthal (DE). NOWAK, Peter [DE/DE]; Schubertstrasse 42, D-41539 Dormagen (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			
(54) Title: PAPER FINISHING PROCESS USING POLYISOCYANATES WITH ANIONIC GROUPS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR PAPIERVEREDLUNG UNTER VERWENDUNG VON POLYISOCYANATEN MIT ANIONISCHEN GRUPPEN			
(57) Abstract			
The use of water-dispersible polyisocyanates with anionic and/or potentially anionic groups and cationic and/or potentially cationic compounds in paper finishing leads not only to higher retention but also to improved dry and wet strength and sizing.			
(57) Zusammenfassung			
Die Verwendung wasserdispersierbarer Polyisocyanate mit anionischen und/oder potentiell anionischen Gruppen und kationischer und/oder potentiell kationischer Verbindungen bei der Papierveredlung führt nicht nur zu höherer Retention, sondern auch zu verbesserter Trocken- und Naßfestigkeit und Leimung.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Letland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Papierveredlung unter Verwendung von Polyisocyanaten mit anionischen Gruppen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von veredeltem Papier mit stark verbesserter Naß- und Trockenfestigkeit, Leimung und Eigenretention unter Verwendung von a) Polyisocyanaten mit anionischen oder potentiell anionischen Gruppen und b) Polymeren mit kationischen oder potentiell kationischen Gruppen.

10 Die EP-A 582 166 betrifft wasserdispergierbare Polyisocyanate mit tertiären Aminogruppen und/oder Ammoniumgruppen, d.h. also mit kationischen oder latent kationischen Gruppen, und gegebenenfalls mit Polyethergruppen und ein Verfahren zur Herstellung von trockenfest und naßfest ausgerüstetem und/oder geleimtem
15 cellulosehaltigem Material unter Verwendung dieser wasserdispergierbaren Polyisocyanate. Die Mitverwendung von kationischen Hilfsmitteln wie z.B. Retentionsmitteln wird angesprochen, wobei als Retentionsmittel übliche kationische Retentionsmittel und sogenannte Dualsysteme bestehend aus kationischen oder kationischen oder anionischen und gegebenenfalls partikulären Komponenten wie Kiesel-
20 solen erwähnt werden. In den Beispielen der EP-A 582 166 werden zusätzliche Retentionsmittel nicht mitverwendet. Der Leser gewinnt also den Eindruck, daß zusammen mit kationischen Polyisocyanaten Retentionsmittel allenfalls dann verwendet werden sollten, wenn sie wenigstens teilweise, vorzugsweise aber völlig aus kationischen Produkten bestehen, ohne daß allerdings eine Begründung dafür angegeben wird; Vor- oder Nachteile werden nicht erörtert.

25 Die DE-OS 4 211 480 betrifft ein Verfahren zur Naßverfestigung von Papier mit wasserdispergierbaren Polyisocyanaten. Die Produkte können gegebenenfalls auch mit üblichen kationischen Fixiermitteln und Retentionsmitteln, bevorzugt mit Naßverfestigungsmitteln gemeinsam, eingesetzt werden. Als Retentionsmittel in diesem Sinne werden kationische Polykondensate aus Polyaminen, vorzugsweise N-Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, und Alkylendihalogeniden, vorzugsweise
30 Dichlorethan, genannt. Die Wirkungen dieser gemeinsamen Verwendung von wasserdispergierbarem Polyisocyanat und kationischem Retentionsmittel werden in Beispiel 4 der DE-OS 4 211 480 beschrieben. Die Daten des Beispiels 4 lassen erkennen, daß die gemeinsame Zugabe 1. eines Polyethylenoxidgruppen-haltigen Polyisocyanats und 2. eines kationischen Retentionsmittels zwar zu einer starken
35 (erwünschten) Erhöhung des Aschegehalts, aber auch zu einer (unerwünschten)

Verminderung der Naßfestigkeit führt. Obwohl gemäß DE-OS 4 211 480 Carboxylgruppen-haltige Polyisocyanate als bevorzugte wasserdispergierbare Polyisocyanate erwähnt werden, die sich nach zumindest teilweiser Neutralisation der Carboxylgruppen leicht in Wasser dispergieren lassen, werden in den Beispielen
5 nur nicht-ionische (Polyethergruppen enthaltende) wasserdispergierbare Polyisocyanate eingesetzt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man nicht nur die sich im Aschegehalt widerspiegelnde Retention (bei füllstoffhaltigen Papiersorten), sondern auch die Trocken- und Naßfestigkeit sowie die Leimung verbessern kann, wenn man
10 wasserdispergierbare Polyisocyanate mit anionischen (oder potentiell anionischen) Gruppen und als Retentionsmittel kationische (oder potentiell kationische) Verbindungen einsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Papierveredlung, wonach man

15 A) Polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 1 bis 21,5, vorzugsweise 4 bis 20 Gew.-%, und 50 bis 5000, vorzugsweise 50 bis 3500 Milliäquivalenten anionischen und/oder potentiell anionischen Gruppen pro 100 g Polyisocyanat A und

20 B) Verbindung mit 5 bis 5000, vorzugsweise 50 bis 3500 Milliäquivalenten kationischen und/oder potentiell kationischen Gruppen pro 100 g Verbindung B

in die Pulpe, d.h. die wäßrige Cellulose-haltige Faserrohstoffsuspension (Masseinsatz) oder

Verbindung B in die Pulpe und Polyisocyanat A auf die Oberfläche des Cellulosehaltigen Rohpapiers (Oberflächeneinsatz)

25 in solchen Mengen dosiert,

daß das Gewichtsverhältnis Faserrohstoff : A : B 100:(0,001 bis 25, vorzugsweise 0,1 bis 10):(0,001 bis 25, vorzugsweise 0,01 bis 10) beträgt - jeweils bezogen auf Feststoff (trocken).

Bevorzugte Polyisocyanate A besitzen ein als Zahlenmittel bestimmtes Molekulargewicht von 300 bis 25000, vorzugsweise 400 bis 5000.

Die Polyisocyanate A können durch Umsetzung

- 5
- a) organischer Polyisocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,8 bis 4,2,
 - b) NCO-reaktiver Verbindungen enthaltend (potentiell) anionische Gruppen und gegebenenfalls
 - c) Polyalkylenoxidalkohole, -amine und/oder -thiole

erhalten werden.

- 10
- Als organische Polyisocyanate a) kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische oder heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siefken in Liebigs Annalen der Chemie 562, Seiten 75 - 136, beschrieben sind.

- 15
- Bevorzugte Polyisocyanate a) sind Verbindungen der Formel $Q(NCO)_n$ mit einem mittleren Molekulargewicht unter 1 500, worin n eine Zahl von 2 bis 4, Q einen aliphatischen C_4 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest, einen cycloaliphatischen C_6 - C_{15} -Kohlenwasserstoffrest, einen araliphatischen C_7 - C_{15} -Kohlenwasserstoffrest oder einen heterocyclischen C_2 - C_{12} -Rest mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff bedeuten, beispielsweise (i) Diisocyanate wie
- 20
- Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-2-isocyanatomethyl-cyclopentan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluyldiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Iso-
- 25
- meren, Hexahydro-1,3-und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'-und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylen-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate wie z.B. das Bis-(6-isocyanatohexyl)-uretdion oder das die
- 30
- Uretdion-Struktur enthaltende Dimere des 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocya-

natomethylcyclohexans und beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate; (ii) tri- und höherfunktionelle Polyisocyanate wie die Isomeren der Triisocyanatotriphenylthiophosphatreihe und ihre Gemische; die Isomeren der Triisocyanatotriphenylmethanreihe (wie Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat) und ihre Gemische; Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin/Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden; (iii) durch Allophanatisierung, Trimerisierung, Biuretisierung oder Urethanisierung aus den Polyisocyanaten (i) und/oder (ii) hergestellte Verbindungen, die mindestens 3 Isocyanatgruppen pro Molekül aufweisen. Beispiele für durch Trimerisierung hergestellte Polyisocyanate sind das durch Isocyanuratbildung erhältliche Trimerisat des 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexans und die durch Trimerisierung von Hexamethylendiisocyanat, gegebenenfalls im Gemisch mit 2,4-Diisocyanatotoluol, erhältlichen Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanate. Beispiele für durch Biuretisierung hergestellte Polyisocyanate sind Tris-(isocyanatohexyl)-biuret und dessen Gemische und seinen höheren Homologen, wie sie z.B. gemäß DE-OS 23 08 015 zugänglich sind. Beispiele für durch Urethanisierung hergestellte Polyisocyanate sind die Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten (i) mit mindestens 3-wertigen, vorzugsweise 3- oder 4-wertigen niedermolekularen Polyolen in einem solchen Verhältnis, daß bei Umsetzung sämtlicher NCO-reaktiver Hydroxylgruppen der Polyole pro Molekül des erhaltenen Produkts durchschnittlich mindestens 2,5, vorzugsweise mindestens 3 freie Isocyanatgruppen enthalten sind. Solche Produkte umfassen beispielsweise die Umsetzungsprodukte von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, von Hexamethylendiisocyanat und Toluylendiisocyanat (einschließlich dessen Isomerengemische) sowie Diisocyanatodiphenylmethan (einschließlich dessen Isomerengemische) mit unterschüssigen Mengen an C₃-C₁₀-Polyolen mit 3 oder 4 Hydroxylgruppen, wie Trimethylolethan oder -propan oder Pentaerythrit. Diese Polyole können beispielsweise auch Esterstrukturen und/oder Säureamidstrukturen enthalten. Man kann diese Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate (iii) durch Umsetzung des niedermolekularen Polyols mit einem hohen Überschuß an Diisocyanat (i) und anschließende destillative Entfernung des überschüssigen Diisocyanats herstellen. Man kann anstelle der Urethangruppen-haltigen höherfunktionellen Polyisocyanate (iii) auch Verbindungen einsetzen, deren Urethangruppen ganz oder teilweise durch Harnstoffgruppen ersetzt sind; solche Verbindungen kann man durch Mitverwendung niedermolekularer Polyamine bei der Umsetzung mit den Diisocyanaten (i) erhalten.

Generell können als Aufbaukomponenten (b) für das Einbringen ionischer Gruppen Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül neben mindestens einer NCO-reaktiven Gruppe noch mindestens eine anionische Gruppe (wie z.B. Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphat-, Phosphonat- oder Phosphinatgruppe) enthalten. Als
5 Aufbaukomponenten (b) für das Einbringen potentiell anionischer Gruppen eignen sich Verbindungen, die pro Molekül neben mindestens einer NCO-reaktiven Gruppe mindestens eine zur Bildung einer anionischen Gruppe befähigte Gruppe enthalten. Solche potentiell anionischen Gruppen sind beispielsweise Carboxyl-, Sulfo-, Phosphonsäure-, Phosphorsäure- und Phosphinsäuregruppen.

10 Bevorzugte Komponenten (b) sind also vor allem Verbindungen, die zur Salzbildung befähigte Carboxyl- oder Sulfogruppen aufweisen:

- 1) Hydroxy- und Mercapto-carbonsäuren, wie Glykolsäure, Thioglykolsäure, Milchsäure, Trichlormilchsäure, Dimethylolpropionsäure, Äpfelsäure, Dioxymaleinsäure, Dioxyfumarsäure, Weinsäure, Dioxyweinsäure, Schleim-
15 säure, Zuckersäure, Zitronensäure, Salicylsäure, 2,6-Dioxybenzoesäure, Protocatechusäure, α -Resorcylsäure, β -Resorcylsäure, Hydrochinon-2,5-dicarbon- säure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, Oxy- terephthalsäure, 5,6,7,8-Tetrahydro-naphthol-(2)-carbonsäure-(3), 1-Hy- droxynaphthoesäure-(2), 2,8-Dihydroxynaphthoesäure-(3), β -Oxypropion- säure, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäure und m-Oxybenzoesäure,
20
- 2) Aminocarbonsäuren, wie Oxalursäure, Anilidoessigsäure, 2-Hydroxycarb- azol-carbonsäure-(3), Glycin, Sarkosin, Methionin, α -Alanin, β -Alanin, 6- Aminocaprinsäure, 6-Benzylamino-2-chlorcaprinsäure, 4-Aminobuttersäu- re, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Histidin, Anthranilsäure, 2-Ethylamino-
25 benzoesäure, N-(2-Carboxyphenyl)-aminoessigsäure, 2-(3'-Aminobenzolsul- fonyl-amino)-benzoesäure, 3-Aminobenzoessäure, 4-Aminobenzoessäure, N- Phenylaminoessigsäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 5-Aminobenzoldicarbon- säure und 5-(4'-Aminobenzoyl-amino)-2-aminobenzoessäure,
- 3) Hydroxysulfonsäuren, wie 2-Hydroxyethansulfonsäure, Phenolsulfonsäure-
30 (2), Phenolsulfonsäure-(3), Phenolsulfonsäure-(4), Phenoldisulfonsäure- (2,4), 2-Hydroxy-benzoesäure-(1)-sulfonsäure-(5), Naphthol-(1)-sulfonsäure, Naphthol-(1)-disulfonsäure, 8-Chlor-naphthol-(1)-disulfonsäure, Naphthol- (1)-trisulfonsäure, Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1), Naphthol-(2)-trisulfonsäure,

1,7-Dihydroxynaphthalinsulfonsäure-(3), 1,8-Dihydroxynaphthalindisulfonsäure-(2,4), Chromotropsäure, 2-Hydroxynaphthoesäure-(3)-sulfonsäure-(6) und 2-Hydroxycarbazolsulfonsäure-(7), und

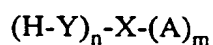
- 4) Aminosulfonsäuren, wie Amidosulfonsäure, Hydroxylaminmonosulfonsäure, Hydrazindisulfonsäure, Sulfanilsäure, N-Phenylaminomethansulfonsäure, 4,6-Dichloranilin-sulfonsäure-(2), Phenylendiamin-(1,3)-disulfonsäure-(4,6), N-Acetylnaphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure, Naphthylamin-(2)-sulfonsäure, Naphthylaminindisulfonsäure, Naphthylamintrisulfonsäure, 4,4'-Di-(p-aminobenzoylamino)-diphenylharnstoff-disulfonsäure-(3,3'), Phenylhydrazindisulfonsäure-(2,5), 2,3-Dimethyl-4-amino-azobenzoldisulfonsäure-(4',5), 4'-Aminostilbendisulfonsäure-(2,2')-<4-azo-4>anisol, Carbazoldisulfonsäure-(2,7), Taurin, Methyltaurin, Butyltaurin, 3-Aminobenzoessäure-(1)-sulfonsäure-(5), 3-Aminotoluol-N-methansulfonsäure, 6-Nitro-1,3-dimethylbenzol-4-sulfaminsäure, 4,6-Diaminobenzoldisulfonsäure-(1,3), 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure-(5), 4,4'-Diaminodiphenyldisulfonsäure-(2,2'), 2-Aminophenolsulfonsäure-(4), 4,4'-Diaminodiphenylethersulfonsäure-(2), 2-Amino-anisol-N-methansulfonsäure, 2-Amino-diphenylaminsulfonsäure.

Als Salzbildner eignen sich anorganische und organische Basen, z.B. Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine.

Schließlich können auch organische Phosphorverbindungen als Verbindungen, die zur Salzbildung fähig sind, verwendet werden, wie z.B. Bis-(α -hydroxyisopropyl)-phosphinsäure, Hydroxyalkanphosphonsäure und Phosphorsäure-bis-glykolester.

Die Umsetzung der Reaktionsteilnehmer kann mit oder auch ohne Lösungsmittel erfolgen.

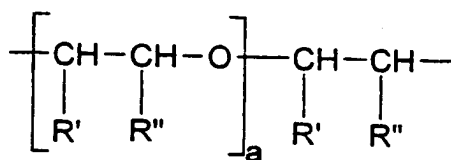
Bevorzugte Komponenten (b) sind also Polyhydroxycarbon- und -sulfonsäuren, Polyaminocarbon- und -sulfonsäuren und die Salze dieser Verbindungen (vor allem Alkali- und Ammoniumsalze, insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze). Sie können der Formel



entsprechen, worin

Y für O und/oder NH steht,

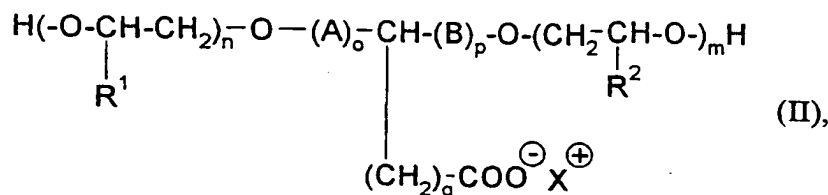
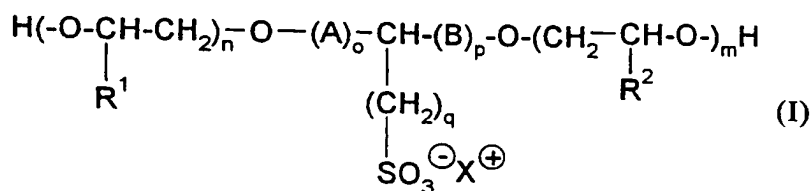
X für C₁-C₁₅-Alkylen, C₅-C₁₅-Cycloalkylen oder einen Rest der Formel



5 wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste Wasserstoff ist, und a eine Zahl von 0 bis 15 bedeuten,

10 A für -COOH, -SO₃H, -COO⁻Me⁺ oder -SO₃⁻Me⁺ mit Me als Metall- oder Ammoniumkation steht, welches im Fall mehrwertiger Metalle für 1 Äquivalent eines solchen Metallions steht, und n und m ganze Zahlen von 1 bis 5 bedeuten.

15 Selbstverständlich können auch als Komponenten (b) Sulfonat- oder Carboxylatdiole verwendet werden; geeignete Verbindungen dieser Klasse sind beispielsweise in der DE-OS 24 46 440 beschrieben. Sie entsprechen im allgemeinen den Formeln



worin

A und B für gleiche oder verschiedene zweiwertige aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest stehen,

5 X^{\oplus} für ein Alkalimetallkation oder eine gegebenenfalls substituierte Ammoniumgruppe steht,

n und m unabhängig voneinander für Null oder Zahlen von 1 bis 30 stehen,

o und p für jeweils Null oder 1 stehen und

q für Null, 1 oder 2 steht.

10 Bevorzugte Kationen X^{\oplus} umfassen Kalium-, Natrium- und Ammoniumionen, wobei der Ammonium-Stickstoff mit bis zu 4 organischen C_1 - C_{10} -Resten substituiert sein kann, wobei anstelle zweier solcher Substituenten auch ein zweiwertiger 4- oder 5-gliedriger, gegebenenfalls Heteroatome (wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel) enthaltender Rest treten kann, der zusammen mit dem zu X^{\oplus}
15 gehörenden Stickstoffatom einen Heterocyclus, beispielsweise einen Morpholin- oder Hexahydropyridin-Ring bildet.

Bevorzugte Komponenten (c) umfassen ein- und mehrwertige, insbesondere einwertige Polyetheralkohole. Geeignete Komponenten (c) umfassen also vor allem auf einwertigen Alkoholen gestartete Poly- C_2 - C_6 -, vorzugsweise $-C_2$ - C_3 -alkylenether. Anstelle von Hydroxyl-Endgruppen können die Polyalkylenether (c) auch
20 Amino- oder Mercapto-Endgruppen tragen.

Die Polyisocyanate A weisen vorzugsweise einen Gehalt an eingebauten Polyalkylenethergruppen, berechnet als wiederkehrende Alkylenoxygruppen $[O$ -Alkylen-] $_{\text{x}}$, von 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf Polyisocyanat A, auf. Vorzugsweise enthalten die Polyalkylenethergruppen zu 50 bis 100 Gew.-% Ethylenoxideinheiten und neben diesen vorzugsweise ausschließlich Propylenoxideinheiten. Bevorzugt sind dementsprechend also Ethylenoxid-Polyether und Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolyether mit einem überwiegenden Gewichtsanteil an Ethylenoxideinheiten. Reine Ethylenoxid-Polyether sind bevorzugt. Die
25

eingebauten Polyethylenoxidblöcke können ein mittleres Molekulargewicht von 220 bis 6000, vorzugsweise von 500 bis 3000, besitzen.

Die Polyisocyanate A können hergestellt werden, indem man die Polyisocyanate (a) mit den Komponenten (b) und gegebenenfalls (c) gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander umsetzt. Eine bevorzugte Reaktionstemperatur liegt bei 50 bis 120°C; die Reaktion ist im allgemeinen innerhalb 1 bis 3 Stunden abgeschlossen.

Obwohl es oft von besonderem Vorteil ist, auf organische Lösungsmittel völlig zu verzichten, können bei der Herstellung der Polyisocyanate A natürlich auch organische Lösungsmittel eingesetzt werden. Im Falle hochviskoser Polyisocyanate A ist die Mitverwendung organischer Lösungsmittel regelmäßig angebracht.

Bevorzugte organische Lösungsmittel umfassen unter anderem Ketone wie Aceton, Methylethylketon und Cyclohexanon, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ether und/oder Ester von Ethylenglykol und Propylenglykol wie Ethylenglykolmonomethyl- und -monoethylether, Ethylenglykolmonomethyl- und -monoethyletheracetat, C₂-C₄-Carbonsäure-C₁-C₆-alkylester wie Essigsäureethyl- und -butylester, Amide wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon, Sulfolan, N-Methyl-caprolactam, Propylenglykol-diacetat, Benzin, Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylole. Die Verwendung organischer Lösungsmittel, die NCO-reaktive Gruppen enthalten, wie z.B. Methanol, Ethanol, n- oder Isopropanol, im Laufe der Herstellung der Polyisocyanate A wird nicht empfohlen. Die organischen Lösungsmittel können, falls gewünscht, aus den Polyisocyanaten A wieder entfernt werden, z.B. durch Destillation.

Die Polyisocyanate A eignen sich hervorragend zur Herstellung wäßriger Dispersionen. Sie finden auch bevorzugt in dieser Form Verwendung. Der Gehalt dieser wäßrigen Dispersionen an Polyisocyanaten A kann innerhalb weiter Grenzen schwanken und beträgt in der Regel 20 bis 80, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%. Das Dispergieren der Polyisocyanate A kann durch Zugabe des Polyisocyanats A zu Wasser erfolgen. Die Vereinigung erfolgt zweckmäßigerweise unter Rühren. Der Dispergiervorgang kann in Abwesenheit oder in Gegenwart organischer, vorzugsweise wassermischbarer, Lösungsmittel erfolgen.

Man kann auf die Verwendung organischer Lösungsmittel beim Dispergieren meistens verzichten, weil die Polyisocyanate A mit Wasser im allgemeinen meistens spontan Dispersionen bilden.

5 Die Temperatur beim Dispergieren kann im allgemeinen 20 bis 100, vorzugsweise 30 bis 80°C betragen. Die erhaltenen wäßrigen Dispersionen enthalten die Polyisocyanate A im allgemeinen als Teilchen mit einem mittleren Durchmesser d_{50} von 50 bis 500, vorzugsweise 100 bis 300 μm .

10 Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugen-Messungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid. Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782 - 796) oder mittels Elektronenmikroskopie und anschließender Teilchenausählung (G. Kämpf, H. Schuster, Angew. Makromolekulare Chemie 14 (1970), 111 - 129) bestimmt werden.

15 Als Verbindungen B mit kationischen oder potentiell kationischen Gruppen eignen sich alle Verbindungen mit primären, sekundären und tertiären Aminogruppen und daraus durch Protonierung oder Alkylierung erhältlichen Ammoniumgruppen in den anspruchsgemäßen Mengen. Bevorzugte (potentiell) kationische Gruppen sind vor allem die Gruppen $-\text{NR}^{\oplus}_2$, $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_3$ und $-\text{N}^{\oplus}\text{HR}^{\oplus}_2$, wobei R^{\oplus} für Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl steht.

20 Bevorzugte Verbindungen B enthalten 2 bis 3, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome pro oben genannte Amino- bzw. Ammoniumgruppe. Bevorzugte Verbindungen B besitzen als Zahlenmittel bestimmte Molekulargewichte von 500 bis 10^8 , vorzugsweise von 500 bis 10^7 . Bevorzugte Verbindungen B umfassen solche (potentiell) kationischen Verbindungen, wie sie als Retentionsmittel empfohlen werden.^{1,2,3} Alle im folgenden genannten Molekulargewichte sind, sofern nicht
25 anders angegeben, ebenfalls als Zahlenmittel bestimmt.

¹ D. Eklund und T. Lindström, Paper Chemistry, DT Paper Science Publications, Grankulla 1991

30 ² J. C. Roberts (Ed.), Paper Chemistry, Blackie & Sons Ltd., Glasgow, London 1991

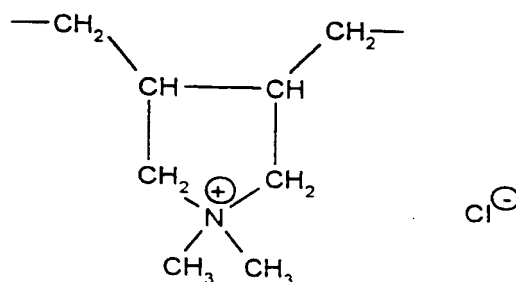
³ G. Tegge, Stärke und Stärkederivate, Behr's Verlag, Hamburg, 2. Auflage 1988, S. 188 bis 189.

Die Verbindungen B umfassen beispielsweise kationische Stärke, wie sie z.B. durch Einwirkung von Aminoalkylhalogeniden oder -epoxiden auf Stärke in alkalischem Milieu, also z.B. auf eine alkalische Stärkesuspension, bei erhöhter Temperatur (z.B. 100°C) erhältlich ist; vgl. "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. XIV/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, S. 913 und dort zitierte Literatur.

Bevorzugte potentiell kationische Gruppen dieser Art sind die N,N-Diethylaminoethyl- und -propylethergruppen. Zur Einführung tertiärer Aminogruppen eignen sich vorzugsweise tertiäre Amine, die einen β -halogenierten Alkyl-, einen 2,3-Epoxypropyl- oder einen 3-Chlor-2-hydroxypropylrest enthalten (US-PS 2 970 140). Das am häufigsten verwendete Reagenz zur Einführung tertiärer Aminogruppen ist N,N-Diethylaminoethylchlorid-hydrochlorid. Zur Einführung quaternärer Ammoniumgruppen eignen sich Epoxyverbindungen wie 2,3-Epoxypropyl-trimethylammoniumchlorid (US-PS 3 649 616). Die kationischen Stärken besitzen im allgemeinen einen Stickstoffgehalt von 0,1 bis 0,4 Gew.-%.

Zu den kationischen Stärken gehören auch die aus Dialdehydstärke durch Behandlung mit Betain-hydrazid-Hydrochlorid erhältlichen Stärkederivate; s. Literatur Fußnote 2, S. 90 bis 92.

Die Verbindungen B umfassen weiterhin beispielsweise Polydialkyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC), d.h. Homo- und Copolymerisate des Dialkyldimethylammoniumchlorids, die Pyrrolidiniumgruppen der Struktur



enthalten. Solche Verbindungen werden beispielsweise in US-PS 4 742 134 beschrieben (Molekulargewichte üblicherweise 100 000 - 600 000).

Die Verbindungen B umfassen weiterhin Polyethylenimine, d.h. durch sauer katalysierte ringöffnende Polyaddition von Ethylenimin erhältliche lineare und

5 verzweigte Produkte, die gegebenenfalls mit 1,2-substituierten elektrophilen Ethan-
derivaten, wie 1,2-Dichlorethan, vernetzt sein können. Hochmolekulare Polyethy-
lenimine in Form alkalischer Lösungen mit einem Feststoffgehalt von 30 bis 50
Gew.-% sind im Handel erhältlich. Diese Verbindungsklasse ist in "Methoden der
Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. E 20/2, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart, S. 1483 ff. und in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth
Ed., Vol. A3, Seite 240, beschrieben (Molekulargewichte 450 - 100 000).

10 Bevorzugte Verbindungen B umfassen auch Homo- und Copolymerisate von
Dimethylaminopropylacrylamid bzw. -methacrylamid. Solche Polymerisate, die
vorzugsweise aus 50 bis 100 Gew.-% quaterniertem Dimethylaminopropyl(meth)-
acrylamid und 0 bis 50 Gew.-% Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren
Mischungen erhältlich sind und Grenzviskositäten unter 150 ml/g, gemessen in
10 gew.-%iger wäßriger Natriumchloridlösung bei 25°C, besitzen. Derartige
Polymerisate werden beispielsweise in der DE-OS 3 905 049 beschrieben.

15 Bevorzugte Verbindungen B umfassen weiterhin aus Polyaminen, wie z.B.
Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin,
und Cyanamid oder dessen Derivaten (wie z.B. Guanidin) oder deren Polymeren
(wie z.B. Dicyandiamid, Biguanidin) im Molverhältnis 2:1 bis 1:2, gegebenenfalls
in Gegenwart von Ammoniumsalzen, unter Ammoniakabspaltung erhältliche Poly-
20 kondensate, wie sie beispielsweise in der DE-OS 3 940 481 beschrieben sind.
Solche Verbindungen haben üblicherweise Molekulargewichte von 1 000 - 10⁵.

Bevorzugte Verbindungen B sind auch aus Polyamidaminen und Alkylendihalo-
geniden, vorzugsweise 1,2-Dichlorethan, erhältliche Polykondensate mit einem als
Zahlenmittel bestimmten Molekulargewicht von mindestens 5000 und einer
25 Viskosität, gemessen bei 25°C an einer 20 bis 60 gew.-%igen wäßrigen Lösung,
von 50 bis 4000 mPa.s. Ausgangsprodukte hierfür sind vorzugsweise Polyamid-
amine mit einem als Zahlenmittel bestimmten Molekulargewicht von 2000 bis
20000 aus Polyaminen, wie sie durch Umsetzung von 1,2-Dichlorethan mit wäß-
rigem Ammoniak und nachfolgende Entfernung von Ethylendiamin, Diethylen-
30 triamin und Triethylentetramin anfallen, und aliphatischen Dicarbonsäuren wie
Bernstein-, Glutar-, Adipin- oder Sebacinsäure im Molverhältnis 0,75 bis 1,3
erhalten werden können. Das Verhältnis Alkylendihalogenuid/Polyamidamin beträgt
dabei vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Mol Alkylendihalogenuid pro Mol basischem

Stickstoff des Polyamidamins; vgl. DE-OS 2 756 431 und 3 721 057. Die Molekulargewichte können bis zu 10^7 betragen.

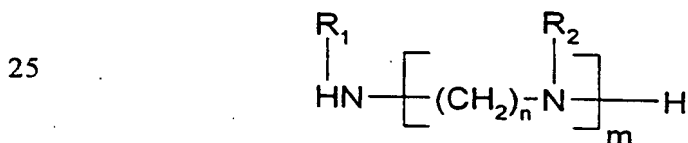
5 Bevorzugte Verbindungen B sind auch aus Polyaminen und/oder Polyamidaminen und Epichlorhydrin erhältliche Polykondensate mit einer Viskosität von 10 bis 150 mPa.s, gemessen bei 25°C an einer 15 gew.-%igen wäßrigen Lösung, wie sie beispielsweise aus den DE-OS 1 906 450, 2 756 431 und 4 136 289 bekannt sind. Danach werden vorzugsweise 0,3 bis 0,8 Mol Epichlorhydrin pro Mol insgesamt vorhandenen basischen Stickstoffs der Polyamine bzw. Polyamidamine umgesetzt.

10 Bevorzugte solche Polykondensate sind selbstvernetzende, wasserlösliche Reaktionsprodukte von Epihalogenhydrinen oder α -Dihalogenhydrinen, die aus Epihalogenhydrinen und/oder α -Dihalogenhydrinen, wasserlöslichen, basischen Polyamiden und wasserlöslichen, mindestens 2 durch wenigstens 3 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls noch durch Sauerstoff- oder Schwefelatome voneinander getrennte Stickstoffatome und mindestens 2 an verschiedene Stickstoffatome gebundene Wasserstoffatome enthaltenden Polyaminen hergestellt worden sind.

15 Als wasserlösliche Polyamine, die den selbstvernetzenden, wasserlöslichen Reaktionsprodukten zugrunde liegen, seien beispielsweise genannt:

20 wasserlösliche, aliphatische Polyamine, wie 1,3-Bis-(2-aminoethylamino)-propan, 3-(3-Diethylamino-propylamino)-propylamin, Bis-(2-amino-ethyl)-ether, 2,2'-Bis-methylamino-diethylether, 2,2'-Bis-(2-amino-ethylamino)-diethylether, Bis-(3-amino-propyl)-ether, Bis-(3-amino-propyl)-sulfid, 1,6-Bis-(2-amino-ethylamino)-hexan, 1,6-Bis-(3-amino-propylamino)-hexan, Bis-(6-amino-n-hexyl)-amin und 1,3-Diamino-butan,

und insbesondere Polyalkylenpolyamine der Formel



in der

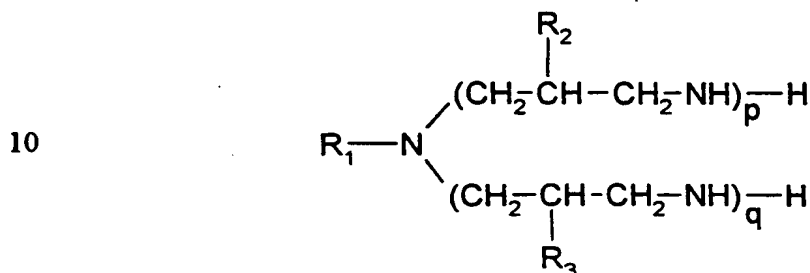
R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen gegebenenfalls durch eine Amino- oder Hydroxygruppe substituierten C_1 - C_4 -Alkylrest,

m eine Zahl von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, und

n eine Zahl von 3 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6,

5 bedeuten, z.B. 1,3-Diamino-propan, 1-Amino-3-methylamino-propan, 1,3-Bis-(2-hydroxy-ethylamino)-propan, 1,4-Diamino-butan, 1,4-Bis-methylamino-butan, N-(3-Amino-propyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(3-amino-propyl)-tetramethylendiamin und vor allem Bis-(3-amino-propyl)-amin und Hexamethylendiamin,

ferner Polyamine der Formel



in der

R_1 einen gegebenenfalls durch eine Amino- oder Hydroxygruppe substituierten C_1 - C_{18} -Alkylrest,

R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Methylgruppe und

15 die Summe $p + q$ eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 5

bedeuten, z.B. Ethyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, 2-Hydroxyethyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, n-Butyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, Tris-(3-amino-propyl)-amin und vor allem Methyl-bis-(3-amino-propyl)-amin.

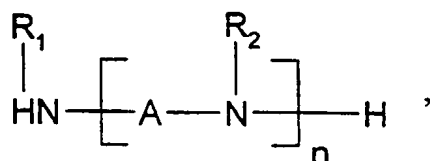
20 Ferner kommen auch wasserlösliche, cycloaliphatische und araliphatische Polyamine, wie 1,4-Diamino-cyclohexan, 1-Amino-methyl-5-amino-1,3,3-trimethyl-

cyclohexan, 1,3-Bis-aminomethylbenzol und Benzyl-bis-(3-amino-propyl)-amin in Betracht.

Als wasserlösliche, basische Polyamide, die den selbstvernetzenden, wasserlöslichen Reaktionsprodukten zugrunde liegen, kommen insbesondere in Betracht:

- 5 Umsetzungsprodukte von gesättigten aliphatischen C₄-C₁₀-Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Diglykolsäure oder Sebazinsäure, oder deren funktionellen Derivaten, wie Anhydriden und Estern, mit aliphatischen Polyaminen, die mindestens 2 primäre Aminogruppen und mindestens eine
- 10 sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthalten; solche Amine sind z.B. Methyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, Ethyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, 2-Hydroxyethyl-bis-(3-amino-propyl)-amin, N-(3-Amino-propyl)-tetramethyldiamin und N,N'-Bis-(3-amino-propyl)-tetramethyldiamin,

insbesondere aber Polyalkylenpolyamine der Formel



- 15 in der

A einen C₂-C₈-Alkylrest,

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen gegebenenfalls durch eine Hydroxy- oder Aminogruppe substituierten C₂-C₁₀-Alkylrest und

n eine Zahl von 2 bis 5

- 20 bedeuten, wie Di-propylen-(1,2)-triamin, Bis-(3-amino-propyl)-amin, Tri-propylen-(1,2)-tetramin und vor allem Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin.

Beispiele für besonders bevorzugte Ausgangspolyamine sind: Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylen-

25 heptamin, Dipropylentriamin, Dihexamethylen-triamin, N-Methyl-bis-(3-amino-propyl)-

pyl)-amin, Tris-(2-aminoethyl)amin, Piperazin, Bis(piperazinyl)ethan, N-(2-aminoethyl)-piperazin, Bisaminoethylpiperazin, Bisaminopropylpiperazin.

Als Polyamidamin-Ausgangskomponente eignen sich Polyamidamine aus

- a) aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren und
- 5 b) Polyaminen, die mindestens zwei zur Amidbildung befähigte Aminogruppen und mindestens eine weitere sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthalten und gegebenenfalls
- 10 c) Polyaminen, die zwei zur Amidbildung befähigte Aminogruppen, aber keine weiteren sekundären und tertiären Aminogruppen enthalten, und gegebenenfalls
- d) ω -Aminocarbonsäuren und/oder Lactamen,

wobei bevorzugt jeweils, bezogen auf 1 Mol der Komponente a), 0,8 bis 1,2 Mol der Komponente b) und gegebenenfalls bis zu 0,8 Mol der Komponente c) und gegebenenfalls bis zu 1,5 Mol der Komponente d) eingesetzt werden, mit der
15 Maßgabe, daß das Molverhältnis (b+c):a Werte zwischen 0,8:1 und 1,2:1 annimmt.

Bevorzugte Dicarbonsäuren a) umfassen Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure und Itaconsäure.

Bevorzugte Polyamine b) und c) umfassen Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Dipropyltri-
20 triamin, Dihexamethylentriamin, N-Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, Tris-(2-aminoethyl)amin, N-(2-aminoethyl)piperazin, Bisaminoethylpiperazin, Bisaminopropylpiperazin, Ethylendiamin, Diaminopropan, 1,6-Diaminohexan, N-(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, N,N'-Dimethylethylendiamin, N-Methyl-1,3-diaminopropan,
25 Isophorondiamin, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, Piperazin.

Die ω -Aminocarbonsäuren und Lactame d) umfassen Aminocaprinsäure, 11-Aminoundecansäure, Caprolactam und Lauryllactam.

Sobald die gewünschte Viskosität erreicht ist, kann durch Säurezusatz eine vollständige vorzeitige Vernetzung verhindert werden. Die Molekulargewichte derartiger Produkte können 10^3 bis 10^6 betragen.

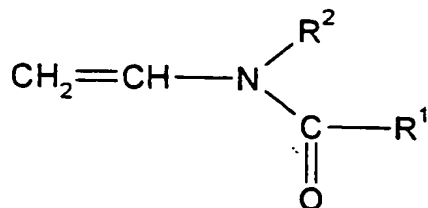
5 Weitere bevorzugte Verbindungen B sind vernetzte Polyalkylenpolyamine mit einer Viskosität von mindestens 100 mPa.s, gemessen bei 20°C an einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung, wie sie z.B. durch partielle Amidierung von Polyalkylenpolyaminen mit Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurehalogeniden und anschließende Vernetzung mit 0,001 bis 10 Gewichtsteilen eines mindestens bifunktionellen Vernetzers pro Gewichts-
10 teil partiell amidiertem Polyalkylenpolyamin erhalten werden können. Derartige Produkte werden beispielsweise in der DE-OS 4 240 110 beschrieben.

Bevorzugte Verbindungen B sind weiterhin Melamin/Formaldehyd-Kondensate, wie sie beispielsweise in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. XIV/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, S. 357 f. beschrieben sind.
15 Bevorzugte Melamin/Formaldehyd-Kondensate sind beispielsweise durch säurekatalysierte Umsetzung von 1 bis 7 Mol Formaldehyd pro Mol Melamin erhältliche N-Methylol-ethergruppen und/oder Methylenbrücken zwischen zwei Stickstoffatome enthaltende Kondensate.

Bevorzugte Verbindungen B sind auch (potentiell) kationische Polyacrylamide, wie sie entweder durch Copolymerisation von Acrylamid und kationischen Vinylmonomeren, wie z.B. Dialkylaminoethylacrylat bzw. -methacrylat, vorzugsweise Dimethylaminoethylacrylat bzw. -methacrylat, oder Acryloyl-ethyltrimethylammoniumchlorid oder Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid, oder durch
20 kationische Modifizierung nichtionischer Polyacrylamide, z.B. durch Umsetzung mit Dimethylamin und Formaldehyd (A. Einhorn in Liebigs Ann. 343 (1905), 207), erhalten werden können; vgl. Literatur entsprechend obige Fußnote 2, S. 45 bis 48. Die Molekulargewichte dieser Substanzen können bis zu 10^7 betragen.

Bevorzugte Verbindungen B sind auch Vinylaminhomo- und -copolymerisate, wie sie beispielsweise in der DE-OS 4 241 117 und in den EP-A 580 078 und 580 079
30 beschrieben sind. Dabei handelt es sich um teilweise oder vollständig verseifte Polyvinylcarbonsäureamide, vorzugsweise -formamide. Bevorzugte solche Copolymerisate sind z.B. durch Copolymerisation aus

- a) 5 bis 99 Mol-% N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel



in der R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ bedeuten,

- b) 95 bis 1 Mol-% monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
- c) bis zu 30 Mol-% anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, die mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbar sind, und gegebenenfalls
- d) bis zu 2 Mol-% an Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte nicht-konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Formylgruppen aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren unter Bildung von Amin- bzw. Ammoniumgruppen erhältlich.

- Beispiele für weitere Vinylaminocopolymerisate sind teilweise oder vollständige verseifte Copolymerisate aus Vinylcarbonsäureamiden mit Acrylnitril, wobei der Acrylnitrilanteil bis zu 80 Mol-%, bezogen auf zu polymerisierende Monomere, betragen kann. Derartige Copolymerisate werden z.B. in der DE-OS 4 328 975 beschrieben.

- Bevorzugte Verbindungen B umfassen auch Polyvinylalkohole mit Aminfunktionalität, wie sie z.B. in der DE-OS 4 323 560 beschrieben sind. Dabei handelt es sich vorzugsweise um teilweise oder ganz hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylacetat und 1 bis 25 Mol-%, bezogen auf zu polymerisierende Monomere, N-Vinylcarbonsäureamid, vorzugsweise N-Vinylformamid.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten cellulosehaltigen Materialien sind z.B. Papier oder papierähnliche Materialien wie Pappe oder Karton.

Bei der Verwendung der anionischen Polyisocyanate A und der kationischen Verbindungen B sind verschiedene Verfahrensvarianten möglich:

5 Bei Masseinsatz kann die gegebenenfalls füllstoffhaltige Ausgangs-Faserrohstoff-Suspension zuerst mit der kationischen oder potentiell kationischen Verbindung B behandelt werden, beispielsweise durch Zugabe in Form einer wäßrigen Lösung oder Dispersion. Anschließend kann das anionische Polyisocyanat A in Form einer wäßrigen Lösung oder Dispersion direkt zugesetzt werden. In einer bevorzugten
10 Ausführungsform wird im ersten Verfahrensschritt soviel der kationischen oder potentiell kationischen Verbindung B eingesetzt, daß die negativen Ladungen der Cellulose im Ausgangs-Faserrohstoff ganz oder nur teilweise kompensiert werden. Der Ladungszustand des Ausgangs-Faserrohstoffs kann beispielsweise durch Zetapotentialmessungen kontrolliert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Prüfung
15 der Ladungsverhältnisse besteht in der Titration überschüssiger kationischer und anionischer Ladungen in der Wasserphase der Faserrohstoffsuspension. In einer weniger bevorzugten Ausführungsform können die beiden Verfahrensschritte gleichzeitig durchgeführt werden, beispielsweise durch Vormischen der Komponenten vor der Zugabe.

20 Bei der technischen Durchführung des beschriebenen Verfahrens wird die nach den beiden Verfahrensschritten vorbehandelte Ausgangs-Faserrohstoff-Suspension in an sich bekannter Art und Weise durch sukzessive Entwässerung auf der Papiermaschine zu Papier, Pappe oder Karton verarbeitet.

25 Neben dem die soeben beschriebenen beiden Verfahrensschritte umfassenden Masse-Einsatz besteht die Möglichkeit, den ersten Verfahrensschritt in der Masse durchzuführen und das so gewonnene Rohpapier auf einer Leimpresse im zweiten Verfahrensschritt auf seiner Oberfläche mit dem anionisch oder potentiell anionischen Polyisocyanat A nachzubehandeln.

30 Nach einer besonderen Ausführungsform können als kationische Verbindungen handelsübliche Retentionsmittel, Entwässerungshilfsmittel oder Naßfestmittel eingesetzt werden, sofern sie den anspruchsgemäßen Forderungen genügen. Der Vorteil liegt nicht allein im günstigen Preis, sondern auch beispielsweise darin

daß bei sehr stark naßfest auszurüstenden, stark füllstoffhaltigen Papieren, wie z.B. Dekorpapier, die Einsatzmenge an konventionellen Naßfestmittel reduziert werden kann und durch hohe Aufwandsmengen konventioneller Naßfestmittel verursachte Effekte, wie z.B. die Aggregation der Füllstoffpartikel, unterbleiben.

- 5 Bei Kombination beispielsweise der stark kationischen Polyamin- bzw. Polyamidamin/Epichlorhydrin-Kondensate B mit den anionischen Polyisocyanaten A ist eine sehr gute Kontrolle der Ladungszustände in der wäßrigen Faserrohstoff-Suspension möglich, die bei der Dekorpapierherstellung eine optimale Einstellung der Füllstoffretention und der Opazität erlaubt.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich somit nicht nur zur Herstellung besonders naßfest ausgerüsteter Papiere, wie z.B. Dekorpapier oder Etikettenpapier, sondern auch für Papiere mit besonderen Oberflächeneigenschaften, wie Wertpapier- oder Banknotenpapier.

- 15 Ähnlich der soeben beschriebenen Variante, wonach die kationische Verbindung B in der Masse eingesetzt, das anionische Polyisocyanat A hingegen auf die Oberfläche aufgebracht wird, kann auch ein Einsatz des Polyisocyanats A im Papierstrich erfolgen. Dabei wird das Polyisocyanat A zusammen mit der Streichfarbe auf das Rohpapier aufgetragen; der Papierstrich wird dadurch hinsichtlich Wasserfestigkeit und Naßrupffestigkeit verbessert.

- 20 Übliche Zusätze wie Stärke, optische Aufheller und Leimungsmittel können selbstverständlich mitverwendet werden.

- Es ist besonders bevorzugt, die wäßrige Dispersion der Polyisocyanate A innerhalb von 60 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 15 Minuten zum Faserstoff zu dosieren. Ganz besonders vorteilhaft ist eine kontinuierliche Herstellung und
- 25 Zudosierung der wäßrigen Dispersion in den Stoffstrom der Papiermaschine. Hier ist eine Zugabe im Dickstoff bevorzugt, um aufgrund der hohen Stoffdichte und längerer Verweilzeiten eine optimale Wirksamkeit zu erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt gebrauchsfertige Papiere mit guter Naßfestigkeit sofort an der Maschine.

Durch Lagerung des fertigen Papiers bei Raumtemperatur und/oder eine Nachkondensation bei erhöhter Temperatur kann eine Verstärkung von Naßfest- und Trockenfestwirkung erreicht werden. Generell wird aber bereits ab Maschine ein höheres Naßfestniveau erreicht als bei konventionellen Naßfestmitteln. Auch
5 die Trockenfestigkeit ist gegenüber Produkten mit konventionellen Naßfestmitteln verbessert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter den in der Papierindustrie üblichen Verarbeitungstemperaturen, vorzugsweise bei 30 bis 70°C durchgeführt werden.

Durch geeignete Wahl der Ausgangskomponenten kann das Festigkeitsniveau des
10 Papiers in der gewünschten Weise eingestellt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich nicht nur zur Herstellung von trockenfesten und wasserfesten Papieren, sondern auch zur Herstellung von öl- und benzinbeständigen Papieren. Wichtig ist auch die verbesserte Eigenretention und eine feststellbare Leimungs-
15 und Bedruckbarkeit.

Beispiele**1.) Wasserdispergierbare Isocyanate****1.1 Wasserdispergierbares Isocyanat 1 (erfindungsgemäß)**

81,3 g eines durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von
1,6-Diisocyanatohexan hergestellten, Isocyanatgruppen aufweisenden Poly-
isocyanats, das im wesentlichen aus Tri-(6-isocyanato-hexyl)-isocyanurat
und dessen höheren Homologen besteht, und einen NCO-Gehalt von
20,5 %, einen Gehalt an monomeren 1,6-Diisocyanatohexan von weniger
als 0,3 % und eine Viskosität von 1000 mPa.s (25°C) aufweist, werden mit
16,7 g eines auf 2-(2-Methoxyethoxy)-ethanol gestarteten Polyethers auf
Basis von Ethylenoxid mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von
350 g/mol und einer Hydroxylzahl von 160 mg KOH/g unter Zugabe von
2 g Hydroxyethylsulfonsäure-Natriumsalz, gelöst in 300 ml Dimethyl-
acetamid, über Nacht bei 60°C gerührt. Zur Aufarbeitung des
Reaktionsgewichtes wird im Wasserstrahlvakuum bei 70°C/10 mbar das
Lösungsmittel abdestilliert; danach enthält das Reaktionsprodukt noch 10 %
Lösungsmittel. Der Isocyanatgehalt beträgt 11,1 %, die Viskosität bei 25°C
400 mPa.s

1.2 Wasserdispergierbares Isocyanat 2 (erfindungsgemäß)

82,6 g eines Polyisocyanates gemäß Beispiel 1.1 werden mit 16,9 g eines
Polyethers gemäß Beispiel 1.1 unter Zugabe von 0,5 g Milchsäure bei 60°C
reagieren gelassen. Es entsteht eine klare, ölige Substanz mit einem
Isocyanatgehalt von 15,4 % und einer Viskosität von 2250 mPa.s bei 25°C.

1.3 Wasserdispergierbares Isocyanat 3 (erfindungsgemäß)

82,2 g eines Polyisocyanates gemäß Beispiel 1.1 werden mit 16,0 g eines
Polyethers gemäß Beispiel 1.1 unter Zugabe von 1,0 g Milchsäure bei 60°C
reagieren gelassen. Es entsteht eine klare, ölige Substanz mit einem
Isocyanatgehalt von 14,3 % und einer Viskosität von 2250 mPa.s bei 25°C.

1.4 Wasserdispergierbares Isocyanat 4 (Vergleichsbeispiel entsprechend EP-A 582 166)

82,2 g eines durch Trimerisierung ein Teils der Isocyanatgruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten, Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanates, das im wesentlichen aus Tri-(6-isocyanat-hexyl)-isocyanurat und dessen höheren Homologen besteht, und einen NCO-Gehalt von 21,6 %, einen Gehalt an monomeren 1,6-Diisocyanatohexan von weniger als 0,3 % und eine Viskosität von 3000 mPa.s (25°C) aufweist, werden mit 16,7 g eines auf 2-(2-Methoxyethoxy)-ethanol gestarteten Polyethers auf Basis von Ethylenoxid mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 350 g/mol und einer Hydroxylzahl von 160 mg KOH/g unter Zugabe von 1 g Diethylaminoethanol 7 Stunden bei 60°C gerührt. Es entsteht eine klare, ölige Substanz mit einem Isocyanatgehalt von 14,4 % und einer Viskosität von 2708 mPa.s bei 25°C. Zur Herstellung eines gebrauchsfertigen wasserdispergierbaren Isocyanates werden 80 Gew.-% der hergestellten Substanz mit 20 % Propylenglykoldiacetat verdünnt.

Sämtliche Reaktionsprodukte sind wasserklare, ölig aussehende Flüssigkeiten, welche sich in Wasser leicht (im Becherglas durch Umrühren mittels eines Spatels) dispergieren lassen.

2. Kationische Polymere

2.1 Kationisches Polymer 1

Ein primäre Aminogruppen enthaltendes Polymer vom Polyvinylamintyp, das unter dem Warenzeichen BASOCOLL PR 8546 von der Fa. BASF AG in den Handel gebracht wird. Anwendungsform: eine 11 % Feststoff enthaltende wäßrige Lösung.

2.2 Kationisches Polymer 2

Ein Polykondensationsprodukt aus Dicyandiamid und Diethylentriamin wie in DE-OS 3 940 481, Beispiel 1 beschrieben. Anwendungsform: eine 45 % Wirksubstanz enthaltende wäßrige Lösung.

5 Herstellung:

277,2 Teile Dicyandiamid werden in 240 Teilen Diethylenglykol suspendiert und mit 309 Teilen Diethylentriamin vermischt, wobei die Temperatur auf ca. 40 bis 45°C ansteigt. 24 Teile Ammonchlorid werden zugesetzt, und die Mischung wird in 20 Minuten auf 110°C erhitzt, wobei ab 50°C Ammoniak-Entwicklung einsetzt. Das entweichende Ammoniak wird in einer Tiefkühlfalle aufgefangen. Das Reaktionsgemisch wird durch kontinuierliche Temperatursteigerung in 2 Stunden auf 150°C erhitzt und 60 Minuten bei 150°C gerührt. Die Ammoniak-Entwicklung hat dann fast vollständig aufgehört, es ist eine klare hochviskose Schmelze entstanden. Man läßt die Reaktionsmischung auf ca. 140°C abkühlen und läßt rasch 600 Teile Wasser einlaufen, wobei eine klare Lösung entsteht, die auf 40 bis 50°C abgekühlt wird. Mit 275 Teilen 36,5%iger Salzsäure wird die Lösung unter Kühlung auf einem pH-Wert von 6,5 bis 7,0 eingestellt. Man erhält 1555 g einer klaren, hellgelben Lösung mit einem Feststoffgehalt von 49,5 % (3 Stunden Trocknen im Vakuum bei 100°C). In der Tiefkühlfalle wurden 119,5 g Ammoniak aufgefangen.

2.3 Kationisches Polymer 3

Eine kationische Stärke, die unter dem Warenzeichen Emcat C3 von der Fa. Emsland-Stärke GmbH in den Handel gebracht wird. Anwendungsform: als Feststoff.

2.4 Kationisches Polymer 4

a) 2,45 kg Diethylentriamin werden mit 3,39 kg Adipinsäure in der Schmelze kondensiert. Dabei werden 0,84 kg Reaktionswasser abgespalten. Nach der Reaktion wird die gesamte Schmelze in 5,00 kg Wasser aufgelöst.

5 b) 1,09 kg des gemäß Vorschrift a) hergestellten Vorkondensates (wäßrige Lösung) werden bei Raumtemperatur mit 3,58 kg Wasser gemischt. Bei gleicher Temperatur werden 0,18 kg Epichlorhydrin innerhalb 30 min zudosiert und das Reaktionsgemisch für 3 Stunden gerührt. Danach wird
10 auf 55°C aufgeheizt und noch 0,01 kg des gemäß Vorschrift a) hergestellten Vorkondensates zudosiert. Wird eine Viskosität von 100 mPas erreicht, so wird die Reaktion durch Zugabe von 0,09 kg Schwefelsäure (48 %)
abgestoppt und die wäßrige Lösung mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 2,8 eingestellt.

15 Die hier verwendete Anwendungsform ist eine 15 % Feststoff enthaltende wäßrige Lösung.

2.5 Kationisches Polymer 5

a) 3,76 kg eines Polyamingemisches (Polyethylenpolyamingemisch) mit einem Basen-Äquivalent-Gewicht von 50 g/ Val Basen-Stickstoff und einer Viskosität von 250 mPas bei 20°C werden mit 1,65 kg Adipinsäure in der
20 Schmelze kondensiert. Dabei werden 0,41 kg Reaktionswasser abgespalten. Nach der Reaktion wird die Schmelze in 5,00 kg Wasser aufgelöst.

b) 4,68 kg des gemäß Vorschrift a) hergestellten Vorkondensates (wäßrige Lösung) werden bei Raumtemperatur mit 5,18 kg Wasser vermischt; bei 125°C werden dann unter Rühren 0,19 kg Dichlorethan in den geschlossenen Reaktor zudosiert. Nach der Reaktion (Reaktionszeit 1 h)

2.6 Kationisches Polymer 6

a) 2,54 kg Diethylentriamin werden mit 3,27 kg Adipinsäure in der Schmelze kondensiert. Dabei werden 0,81 kg Reaktionswasser abgespalten. Nach der Reaktion wird die gesamte Schmelze in 5,00 kg Wasser aufgelöst.

5 b) 3,56 kg des unter a) beschriebenen Vorkondensates (wäßrige Lösung) werden zusammen mit 0,31 kg Diethylentriamin und 5,72 kg Wasser vermischt bei 125°C im geschlossenen Reaktor vorgelegt. Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, werden dann unter Rühren 0,41 kg Dichlorethan zudosiert. Die Reaktionszeit beträgt ca. 3 Stunden. Nach dem Abkühlen erfolgt das
10 Entspannen und Entgasen des Reaktionsgemisches.

Die hier verwendete Anwendungsform ist eine 25 % Feststoff enthaltende wäßrige Lösung.

Anwendungsbeispiele 1 bis 7 (erfindungsgemäß) und 8 bis 15 (Vergleich)

15 Zellstoff (Kiefern-Birkensulfat im Gewichtsverhältnis 80:20) wird bei einer Stoffdichte von 2,5 % im Holländer auf einen Mahlgrad von 38° SR gemahlen. Sodann werden jeweils 100 g der erhaltenen Zellstoffsuspension in Bechergläsern mit Wasser auf 1000 ml Volumen verdünnt.

20 Die in der nachfolgenden Tabelle 1 dargelegten Mengen der kationischen Polymeren (Gew.-% Anwendungsform, bezogen auf Zellstoff) werden unter Rühren mittels eines Magnetrührers zugegeben und für 10 Minuten rühren gelassen. Sodann erfolgt die Zugabe des Isocyanats (Gew.-% Wirksubstanz, bezogen auf Zellstoff) in Form einer 1%igen wäßrigen Dispersion. Die Zellstoff-Dispersionen werden danach von 3 Minuten gerührt.

25 Danach werden mit den Inhalten der Bechergläser auf einem Blattbildner (Rapid-Köthen-Gerät) Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 80 g/m² gebildet (gemäß DIN 54358, Teil 1). Die Papierblätter werden bei 85°C 8 Minuten im Vakuum bei 50 mm Hg getrocknet und im Trockenschrank noch 10 Minuten bei 110°C nachgeheizt.

5 Aus jedem Papierblatt werden nach erfolgter Klimatisierung 5 Prüfstreifen von 1,5 cm Breite ausgeschnitten und 5 Minuten in destilliertes Wasser eingetaucht. Sodann werden die nassen Streifen auf einer Zugprüfmaschine (DIN 53112, Teil 2) sofort auf ihre Naßbruchlast geprüft. Außerdem werden mit dem Tropfentest die Leimungseigenschaften des hergestellten Papiers geprüft. Dazu wird ein Wassertropfen auf das Blatt Papier aufgetragen und mit der Stoppuhr die Zeit ermittelt, die bis zum Aufsaugen des Tropfens verstreicht.

Tabelle 1 Leimungswirkung, gemessen durch Tropfentest

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
kat. Polymer-Nr. 3, Einsatzmenge % Wirksubstanz	0,15	0,15	0,15	0,3	0,3	0,3	0,3	0,15	0,15	0,15	0,15	0,3	0,3	0,3	0,3
wasserdisp. Isocyanat Nr. 1; Einsatzmenge % Wirksubstanz	0,3	0,6	1	0,1	0,3	0,6	1								
wasserdisp. Isocyanat Nr. 4; Einsatzmenge % Wirksubstanz								0,1	0,3	0,6	1	0,1	0,3	0,6	1
Naßbruchlast [N]	18,3	19,2	20,5	15,6	17,6	21,2	21,5	8,9	10,2	12,6	15,3	11,5	13,2	13,6	15,7
Tropfentest [min]	14:40	>20	>20	09:30	20	>20	>20	07:20	09:15	09:15	12	06:30	09:20	11	11:30
flächenbez. Masse [g/m ²]	83,4	80,6	82,8	82,8	81,5	82,5	82,2	81,8	82,5	80,9	81,5	82,8	82,8	82,5	82,8
erfindungsgemäß							Vergleichsversuche								

ndungsgemäß) und 26 bis 30 (Vergleich)

bis 15 beschrieben, werden Probeblätter hergestellt und
on und Meßwerte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
0,5	0,5	0,5	0,5										
				0,5	0,5	0,5	0,5	0,5					
									1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
0,3	0,5	0,8	1	0,1	0,3	0,5	0,8	1					
									0,1	0,3	0,5	0,8	1,0
15,7	17,6	19,4	19,1	10,8	16,4	18,4	19,7	21,2	2,4	3,1	3,8	4,7	4,4
			ja				ja	ja					
erfindungsgemäß									Vergleich				

Ausführungsbeispiele 31 bis 46 (erfindungsgemäß)

Wie bei den Ausführungsbeispielen 1 bis 15 beschrieben, werden Probeblätter hergestellt und geprüft. Zusätze zur Faserstoff-Suspension und Meßwert sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3 Naßfestigkeit

Versuchs-Nr.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
kat. Polymer Nr. 5 Gew.-% Anw.-form	0,5	0,5	0,5													
kat. Polymer Nr. 6 Gew.-% Anw.-form				0,5	0,5	0,5										
kat. Polymer Nr. 2 Gew.-% Anw.-form							0,5	0,5	0,5							
kat. Polymer Nr. 4 Gew.-% Anw.-form										0,075	0,075	0,075				0,15
kat. Polymer Nr. 3 Gew.-% Anw.-form													1,5	1,5	1,5	
wasserdisp. Isocyanat 1 % Wirksubstanz	0,1	0,3	0,6	0,1	0,3	0,6	0,1	0,3	0,6	0,1	0,3	0,6	0,1	0,3	0,6	0,1
Naßbruchlast [N]	8,9	14,8	19	9,4	14,8	18,2	11,5	15,5	20,2	9,7	15	18,2	9,3	14,7	20,4	13,6
Tropfentest [min]	06:50	11	>20	05:50	07:30	>20	10	/.	>20	07:15	12:10	>20	04:10	>20	>20	09:30
	erfindungsgemäß															

Beispiele 47 bis 60: Versuche zur Herstellung von Dekorpapier

Ein Zellstoffgemisch aus Eukalyptus-ECF/Kiefernulfat (im Verhältnis 80:20) wird im Holländer auf einen Mahlgrad von 28 bis 30° SR gemahlen und dann mit 80 Gew.-% TiO_2 (BAYERTITAN R-PL-1) (bezogen auf Zellstoff) versetzt. Die wäßrige Suspension wird wie in den Beispielen 1 bis 19 hergestellt, jedoch mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 6 bis 6,8 eingestellt. Auf einer Blattbildungsanlage der Bauart Rapid-Köthen werden sodann Blätter hergestellt. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich auf die Anwendungsform der Produkte und auf den eingesetzten Zellstoff. Naßbruchlasten werden wie oben beschrieben ermittelt, der CIE-Weißgrad nach ISO TC 38 Textil und der Aschegehalt durch

Vergleichung des D

Tabelle 4

	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
kation. Polymer 2 Gew.-% Anw.-Form														
kation. Polymer 4 Gew.-% Anw.-Form	6,00	4,00	2,00	5,00	4,00	3,00	2,00	1,00		5,00	4,00	3,00	2,00	1,00
wasserdsp. Polymer 4 Gew.-% Anw.-Form				0,19	0,38	0,56	0,75	0,94	1,13					
wasserdsp. Polymer 1 Gew.-% Anw.-Form										0,17	0,33	0,50	0,67	0,83
flächenbez. Masse (g/m ²)	126,80	118,40	115,90	118,30	114,20	113,20	109,10	105,80	105,40	122,60	113,00	111,40	112,50	104,50
Naßbruchlast (N)	7,40	4,90	3,20	9,10	7,50	8,00	8,60	7,20	7,20	9,50	9,60	9,80	11,30	7,90
Aschegehalt (Gew.-%)	34,70	30,20	26,80	29,80	27,70	26,10	22,70	20,70	20,70	31,30	27,00	26,30	28,40	20,60
CIE-Weißgrad	77,50	78,30	79,30	78,40	78,60	78,70	79,30	81,50	81,50	78,50	78,50	77,30	76,00	79,30
Opazität	98,90	98,70	98,40	98,20	98,40	98,20	97,90	97,30	97,30	98,40	98,60	98,00	98,00	95,80
	Vergleich	erfindungsgemäß						Vergleich						erfindungsgemäß

Patentansprüche

1. Verfahren zur Papierveredlung, wonach man
 - A) Polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 1 bis 21,5 Gew.-% und 50 bis 5000 Milliäquivalenten anionischen und/oder potentiell anionischen Gruppen pro 100 g Polyisocyanat A und
 - B) Verbindung mit 5 bis 5000 Milliäquivalenten kationischen und/oder potentiell kationischen Gruppe pro 100 g Verbindung Bin die Pulpe
oder Verbindung B in die Pulpe und Polyisocyanat A auf die Oberfläche des Cellulose-haltigen Rohpapiers
in solchen Mengen dosiert, daß das Gewichtsverhältnis Faserrohstoff : A : B 100 : (0,001 bis 25) : (0,001 bis 25) beträgt - jeweils bezogen auf Feststoff (trocken).
2. Verfahren nach Anspruch 1, wonach das Polyisocyanat A einen NCO-Gehalt von 4 bis 20 Gew.-% besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wonach das Polyisocyanat A 50 bis 3500 Milliäquivalente anionische und/oder potentiell anionische Gruppen pro 100 g Polyisocyanat A enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wonach Verbindung B 50 bis 3500 Milliäquivalente kationische und/oder potentiell kationische Gruppen pro 100 g Verbindung B enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wonach das Gewichtsverhältnis Faserrohstoff : A : B 100 : (0,1 bis 10) : (0,01 bis 10) beträgt - jeweils bezogen auf Feststoff trocken.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wonach man der Pulpe zuerst Verbindung B und anschließend Polyisocyanat A zusetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wonach man Verbindung B der Pulpe zusetzt und Polyisocyanat A auf die Oberfläche des Rohpapiers appliziert.
8. Mit Polyisocyanat A und kationischer Verbindung B (jeweils wie in Anspruch 1 definiert) veredelte Papiere.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. Application No
PCT/EP 96/02168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D21H17/08 D21H23/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 582 166 A (BAYER AG) 9 February 1994 cited in the application see the whole document ---	1
A	US 3 499 824 A (STRAZDINS EDWARD ET AL) 10 March 1970 see the whole document ---	1
A	US 3 589 978 A (KAMAL MARWAN R ET AL) 29 June 1971 see the whole document ---	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 1996

Date of mailing of the international search report

16. 09. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 96/02168

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 8034 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 80-59599C XP002011519 & JP 55 090 699 A (LION AKZO KK) , 10 July 1980 see abstract ----- </p>	1,7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 96/02168

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0582166	09-02-94	DE-A- 4226110	10-02-94
		DE-A- 4319571	15-12-94
		CA-A- 2101879	08-02-94
		JP-A- 6173196	21-06-94
		US-A- 5503714	02-04-96

US-A-3499824	10-03-70	DE-A- 1621682	03-06-71
		FR-A- 1557240	14-02-69
		GB-A- 1205713	16-09-70
		NL-A- 6802321	28-08-68

US-A-3589978	29-06-71	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D21H17/08 D21H23/76

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 582 166 A (BAYER AG) 9. Februar 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	US 3 499 824 A (STRAZDINS EDWARD ET AL) 10. März 1970 siehe das ganze Dokument ---	1
A	US 3 589 978 A (KAMAL MARWAN R ET AL) 29. Juni 1971 siehe das ganze Dokument ---	1
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. August 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16. 09. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Songy, 0

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02168

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0582166	09-02-94	DE-A- 4226110	10-02-94
		DE-A- 4319571	15-12-94
		CA-A- 2101879	08-02-94
		JP-A- 6173196	21-06-94
		US-A- 5503714	02-04-96

US-A-3499824	10-03-70	DE-A- 1621682	03-06-71
		FR-A- 1557240	14-02-69
		GB-A- 1205713	16-09-70
		NL-A- 6802321	28-08-68

US-A-3589978	29-06-71	KEINE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02168

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 8034 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 80-59599C XP002011519 & JP 55 090 699 A (LION AKZO KK) , 10.Juli 1980 siehe Zusammenfassung ----- </p>	1,7,8